

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-109534

(43)Date of publication of application : 29.06.1983

(51)Int.Cl.

C08G 67/00

(21)Application number : 56-206996

(71)Applicant : TOAGOSEI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 23.12.1981

(72)Inventor : MIZUTANI KIYOKAZU

KATO HITOSHI

OGASAWARA YOSHIHISA

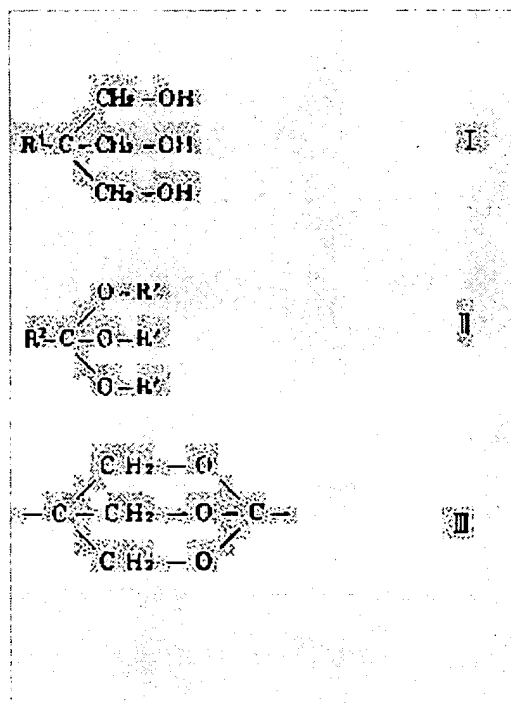
ENDO TAKESHI

## (54) CURABLE COMPOSITION

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** A curable composition low in volume shrinkage during curing and suited for use in molding materials, adhesives, casting materials, paints, etc., comprising a specified bicyclo orthoester compound and a curing agent such as a phenolic resin.

**CONSTITUTION:** A bicyclo orthoester compound having at least one bicyclo orthoester group of formula III in the molecule is prepared by subjecting a trimethylol compound of formula I, wherein R1 is a 1W18C linear or branched alkyl, cycloalkyl, aralkyl or aryl, and a trialkyl orthoacylate of formula II, wherein R2 is H, an alkaryl, linear or branched monohydroxyalkyl or a like group and R' is an alkyl, to an alcohol elimination reaction. The obtained product is mixed with at least one curing agent selected from the group consisting of a phenolic resin, an organic polybasic acid (anhydride) and a carboxylic acid-derived polyester.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

⑨ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 G 67/00

識別記号

庁内整理番号  
6516—4 J

⑬ 公開 昭和58年(1983) 6 月29日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 12 頁)

## ⑭ 硬化用組成物

- ①特 願 昭56—206996  
 ②出 願 昭56(1981)12月23日  
 ⑦発 明 者 水谷清和  
 名古屋市港区船見町1—1 東亞  
 合成化学工業株式会社研究所内  
 ⑦発 明 者 加藤仁  
 名古屋市港区船見町1—1 東亞

- 合成化学工業株式会社研究所内  
 ⑦発 明 者 小笠原登久  
 名古屋市港区船見町1—1 東亞  
 合成化学工業株式会社研究所内  
 ⑦発 明 者 遠藤剛  
 横浜市旭区さちが丘143—13  
 ①出 願 人 東亞合成化学工業株式会社  
 東京都港区西新橋1丁目14番1  
 号

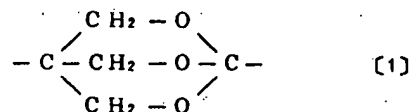
## 明 細 書

## 1 発明の名称

硬化用組成物

## 2 特許請求の範囲

- 1 下式〔1〕で示されるビスクロオルソエステル基を1分子中に少なくとも1個以上有するビスクロオルソエステル化合物の少なくとも1種と、フェノール系樹脂、有機多塩基酸、有機多塩基酸無水物およびカルボン酸型ポリエステルからなる群から選ばれる硬化剤の少なくとも1種からなる硬化用組成物。



## 3 発明の詳細な説明

本発明は少なくとも1個のビスクロオルソエステル基を有するビスクロオルソエステル化合物（以下単にビスクロオルソエステルという）を含有する硬化用組成物に関するものであり、硬化の際に体積収縮率がきわめて小さく、成形

材料、注型材料、接着剤等に適する硬化用組成物を提供しようとするものである。

一般に熱硬化性樹脂は、硬化の際かなりの体積収縮を伴うことは公知である。例えばエポキシ樹脂は最も小さいほうであるが、それでも硬化時に2～6%程度の体積収縮率を示す。

硬化時の体積収縮が大きいと、例えば成形材料として使用した場合に寸法精度がでないとか、注型材料として使用した場合にばうめこみ物に収縮によるひずみがかかるとか、型との接着力の低下や隙間が生じるなどの問題がある。また塗料として使用した場合、内部ひずみによる塗板との密着性の低下やそりがおこるとか、接着剤として使用した場合、内部ひずみによる接着力の低下やそり、変形などの使用上の問題を生ずる。

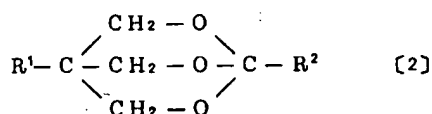
このような理由により、硬化時の体積収縮がきわめて小さい硬化用組成物の出現が強く要望されている。

ビスクロオルソエステルについては、

American Chemical Society, Division of  
Polymer Chemistry, Inc. 21, 4~5

(1981)等に記載されているが、本発明者らは、ビシクロオルソエステル<sup>3</sup>の化学的特性について種々検討した結果、かかる化合物がカチオン重合触媒でカチオン重合するのみならず、フェノール系樹脂、有機多塩基酸、有機多塩基酸無水物およびカルボン酸型ポリエステルから選ばれる硬化剤により開環重合し、しかも硬化による体積収縮が非常に小さいという特長を具備していることを見出し、本発明を完成するに至つた。

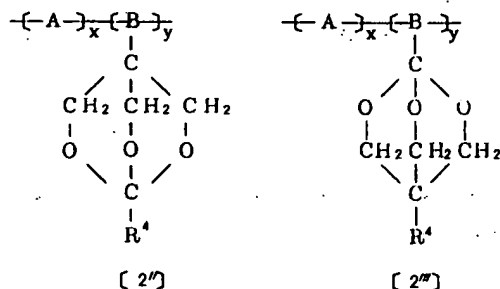
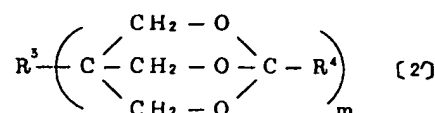
本発明組成物を構成するビシクロオルソエステルは、式〔1〕で示されるビシクロオルソエステル基を分子中に1個または2個以上有する化合物であり、たとえば下記一般式で表わされる化合物がある。



3

エチル、フェニルプロピルおよびフェニルイソプロピル等のごときアルキル基；たとえばフェニル、ピフェニル、キセニルおよびナフチル等のごときアリール基；トリル、キシリル、エチルフェニル、プロピルフェニル、イソプロピルフェニルおよびブチルフェニル等のごときアルカニール基；たとえばヒドロキシメチル等のごときヒドロキシアルキル基；たとえばアクリロイルオキシメチル、メタクリロイルオキシメチルおよびビニルベンジルオキシメチル等のごとき不飽和基置換オキシメチル基；またはたとえばN-エチルカルバモイルオキシメチルおよびN-フェニルカルバモイルオキシメチル等のごときカルバモイルオキシメチル基を有するウレタン化合物の残基。

R<sup>2</sup>: 水素原子；上記R<sup>1</sup>に関してそれぞれ具体例を例示したごときアルキル基、シクロアルキル基、アラキル基、アリール基、アルカニール基；たとえばヒドロキシメチル



ただし、上記一般式における記号の意味はつぎのごとくである。

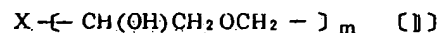
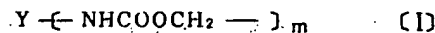
m: 2以上の整数

R<sup>1</sup>: 水素原子；アルキル基たとえば炭素数1のメチル基から炭素数18のオクタデシル基に至る直鎖状または分枝状のアルキル基；たとえばシクロベンチル、シクロヘキシルおよびシクロペンチル等のごときシクロアルキル基；たとえばベンジル、フェニル

4

からヒドロキシオクタデシルに至る直鎖状または分枝状のモノヒドロキシアルキル基；またはたとえばビニル、α-メチルビニル、β-メチルビニル、α-エチルビニルおよびプロベニルからオクタデセニルに至る直鎖状または分枝状のアルケニル基。

R<sup>3</sup>: 下記一般式〔I〕~~または〔II〕~~または〔III〕で示されるごとき有機基。



ここでYは多価イソシアネート化合物またはこれとポリヒドロキシ化合物の反応物であつて、複数のイソシアネート基を有するウレタン化合物から、少なくともm個のイソシアネートを除いた基。

Xはポリエポキシ化合物から少なくともm個のエポキシ基を除いた基。

R<sup>4</sup>: 水素原子；上記R<sup>1</sup>に関してそれぞれ具体例を例示したごときアルキル基、アラキル基またはアリール基。

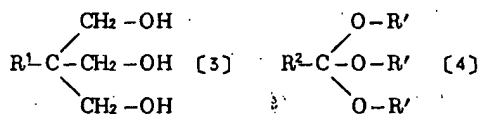
6

5

AおよびB：AとBは互に同じであるかまたは異なるエチレン性不飽和化合物から選ばれた重合体構成単位。

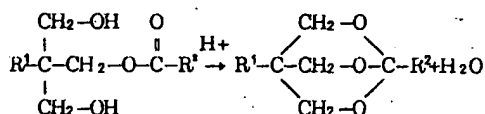
xおよびy：重合体構成単位AおよびBのモル分率。

上記に例示したビスクロオルソエステルは種々の方法によつて製造される。たとえば一般式〔2〕で示されるビスクロオルソエステルについては、American Chemical Society、Division of Polymer Chemistry, Inc. 21, 4~5 (1981) 等に記載されている方法がある。その一例を示すと、次式〔3〕で表わされるトリメチロール化合物と、次式〔4〕で表わされるトリアルキルオルソアシレートとの脱アルコール反応で製造され得る。



(ただし、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は既述したとおりの原子または有機基を、またR'はアルキル基を表わす。)

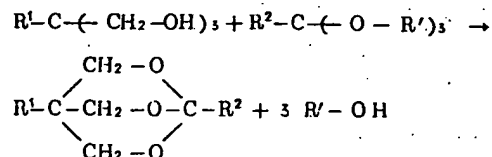
7



この反応は、酸性触媒例えばP-トルエンスルホン酸、リン酸、ベンゼンスルホン酸等を出発反応液又は反応物の0.05~3重量%存在させて行なうのが一般的である。第1段の反応は溶媒の存在下又は非存在下に行なうことができる。溶媒としてはたとえばベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；ジ-n-プロピルエーテル、ジアミルエーテル、メチルブチルエーテル、m-ジオキサン、P-ジオキサン等の種々のエーテル；ノルマル又は種々の異性体のジブチル<sup>ケトンや</sup>ジアミル<sup>ケトン</sup>等のアルキルケトン、メチルベンジルケトン等の種々のケトン；n-ヘプタン、ペンタン、オクタン等の直鎖状又は分枝状<sup>（直鎖状又は分枝状）</sup>炭化水素等が使用される。

反応終了後、もし溶媒を使用した場合はこれを反応液から除去し、それから反応物をゆつくり減圧下で蒸留する。蒸留の間にモノエステル

この反応を示すと以下のごとくなる。

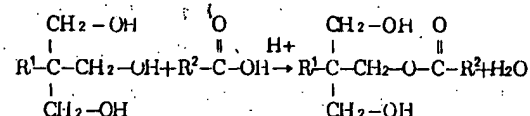


また上記のビスクロオルソエステルは他の方法、すなわち上式〔3〕で示されるトリメチロール化合物と次式〔5〕で示されるモノカルボン酸の直接エステル化反応によつても製造される。



(ここでR<sup>2</sup>は式〔4〕で示されるものと同じ原子または有機基を表わす。)

トリメチロール化合物とモノカルボン酸の仕込みモル比は、等モルないし前者を後者のモル当量よりやや過剰とするのが好ましい。この反応は次式のように表わされる。

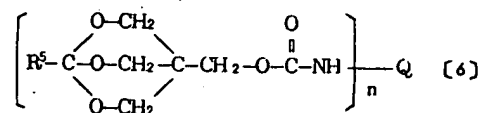


8

からビスクロオルソエステルが生成するので、蒸留の間ビスクロオルソエステル生成速度と留出速度を適切にするように内温及び減圧度を調整する。

このようにして分離されたビスクロオルソエステルは、必要に応じて繰返し蒸留するか、適当な溶媒による抽出あるいは再結晶で精製される。

また前記一般式〔2〕においてR<sup>1</sup>がカルバモイルオキシメチル基を有する化合物の残基であるビスクロオルソエステル、および前記一般式〔2〕においてR<sup>2</sup>が一般式〔1〕で表わされるビスクロオルソエステルは、下記一般式のように包括的に示されるが、それらは多価イソシアネート化合物とヒドロキシアルキル基保有ビスクロオルソエステルとを反応させる方法で製造される。



9

(ただし、Qはイソシアネートまたはウレタン化合物残基で、R<sup>5</sup>は既述したR<sup>2</sup>またはR<sup>4</sup>に同じであり、またnは1以上の整数である。)

つぎに前記一般式〔2'〕においてR<sup>5</sup>が一般式〔I〕で表わされるビスクロオルソエステルは、2個以上のエポキシ基を1分子中に有するポリエポキシ化合物とヒドロキシアルキル基保有ビスクロオルソエステルとを反応させる方法で製造される。

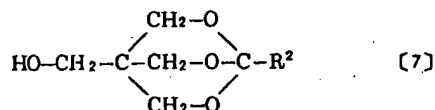
さらに、前記一般式〔2'〕または〔2'')で示されるビスクロオルソエステルは、ラジカル重合性の不飽和基を有するビスクロオルソエステルまたはこれと他のエチレン性不飽和化合物とのラジカル重合により、あるいは官能基を有する重合体に当該官能基と反応性を持つ官能基保有ビスクロオルソエステルを反応させる高分子反応により、製造される。たとえばクロルメチル基を有するスチレンの単独重合体またはかかるスチレンと他のエチレン性不飽和化合物との共重合体に、脱塩化ナトリウム反応を利用して、

11

レンまたはスチレン等の単独あるいはこれらの組合せを挙げることができる。単位AおよびBのモル分率であるxとyは任意の値であり得るが、重合体の物性および価格などの面から、y/(x+y)比は3/100~50/100の範囲が好適である。

一方前記一般式〔6〕で表わされるウレタン結合を有するビスクロオルソエステルの製造法に関してさらに詳細に説明すると、以下の(1)又は(2)の方法がある。

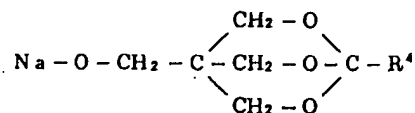
- (1) 有機イソシアネートと下式〔7〕で示されるビスクロオルソエステルのウレタン化反応。



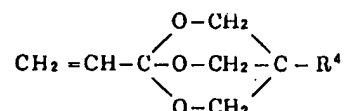
- (2) 下記化合物A)、B)及びC)のウレタン化反応。

- A) イソシアネート基を少なくとも2個有するポリイソシアネート化合物の少なくとも1種。  
B) ヒドロキシ基を少なくとも2個有する

次式で示されるビスクロオルソエステルを該反応に関する常法に従い高分子反応させることによつて、前記一般式〔2'〕のビスクロオルソエステルが製造される。



また次式で示されるビスクロオルソエステルまたはこれと他のエチレン性不飽和化合物を、一般的なラジカル重合手段によつて重合させることによつて、前記一般式〔2'')のビスクロオルソエステルが製造される。



これらの一般式〔2'〕および〔2'')で示されるビスクロオルソエステルにおいて、単位Aを構成し得るエチレン性不飽和化合物の具体例としては、たとえば酢酸ビニル、アクリロニトリル、メチルメタクリレート、クロルメチルスチ

12

ポリヒドロキシ化合物の少なくとも1種。

- C) 式〔7〕で示されるビスクロオルソエステルの少なくとも1種。

式〔6〕で表わされる化合物を製造するための有機イソシアネートを例示すると、まず有機モノイソシアネートとしては例えば、メチルイソシアネート、エチルイソシアネート、n-プロピルイソシアネート、n-ブチルイソシアネート、ヘキシルイソシアネート、クロルエチルイソシアネート、クロルプロピルイソシアネート、クロルヘキシルイソシアネート、クロルブトキシプロピルイソシアネート、オクタデシルイソシアネート等の脂肪族モノイソシアネート、フェニルイソシアネート、O-、m-、およびp-クロルフェニルイソシアネート、ベンジルイソシアネート、ナフチルイソシアネート、O-、エチルフェニルイソシアネート、ジクロルフェニルイソシアネート等の芳香族モノイソシアネートがある。また分子内に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物と

13

14

しては脂肪族、脂環族および芳香族の各ポリイソシアネート例えば、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、リンジイソシアネート、2,4-および2,6-トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、m-およびp-キシリレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、m-およびp-フェニレンジイソシアネート、ナフタレン-1,5-ジイソシアネート、ジフェニレン-4,4'-ジイソシアネート、シクロヘキシル-1,4-ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジイソシアネートジフェニルエーテル、トリフェニルメタン-4,4',4''-トリイソシアネート、2,4,6-トリイソシアネートトルエン、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート、水とヘキサメチレンジイソシアネートを1:3のモル比で反応させて得られる生成物等が挙げられる。

もちろんこれらのポリイソシアネート化合物

15

2-エチルヘキサジオール(-1,3または-1,6)ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ビスフェノールAジオキシエチルエーテル、ビスフェノールAジオキシプロピルエーテル、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、トリメチロールメタン、ペンタエリスリール、ソルビトール、エリスリトール等がある。

ポリエステルポリオールとしては、各種ラクトンたとえβ-プロピオラクトンおよびその置換体、δ-バレロラクトンおよびその置換体、ε-カプロラクトンおよびその置換体等、四員環、六員環、七員環あるいはそれ以上のラクトンを触媒下、あるいは無触媒下エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール等の存在下に開環重合したものや、また少なくとも2種の成分すなわち多価カルボン酸と多価アルコールを反応させて製造されるポリエステルポリオールがある。それらは前記多価アルコールと下記

17

の混合物も使用できる。

また、他の原料である二つ以上の水酸基をもつポリヒドロキシ化合物として多価アルコール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリマーポリオールがある。

多価アルコールとしては、脂肪族、脂環族、芳香族、芳香脂肪族に属するもの、ならびに該多価アルコールの1種以上が脱水縮合した構造のエーテル結合を分子内にもつ多価アルコールが使用される。例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、(1,3-, 1,4-または2,3-)ブタジオール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、オクタメチレングリコール、ノナメチレングリコール、デカメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ビスフェノールA、水素化ビスフェノールA、シクロヘキササン-1,4-ジメタノール、m-およびp-キシリレンジグリコール、ジプロモネオペンチルグリコール、シクロヘキササン-1,4-ジオール、クロルプロピレングリコール、

16

多価カルボン酸から製造される。例えば多価カルボン酸としてはフタル酸、イソ(またはテレ)フタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ハイミツク酸、エンド酸、テトラクロルフタル酸、テトラプロモフタル酸、ヘット酸、メチルヘキサヒドロフタル酸、修酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカン2酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、エチルマロン酸、1,4-シクロヘキセンジカルボン酸、α-メチルイタコン酸、2-メチルコハク酸、ビメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、ハロゲン化テトラヒドロフタル酸、トリメリット酸、メチルシクロヘキセントリカルボン酸、アコニツト酸、ピロメリット酸等がある。

さらに上記の各多価カルボン酸の無水物、アシルハライド、低級アルキルエステルなども、多価カルボン酸と同様に反応し使用可能である。

またポリエーテルポリオールとしては例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリ

18

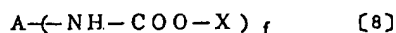
コール、ポリテトラメチレングリコール、エチレンオキシド-プロピレンオキシド共重合体等のポリアルキレンオキサイド、ビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物、水酸化ビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物、ハロゲン化ビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物、ポリエピクロロヒドリン等があげられる。

またポリマーポリオールとしては例えば水酸基を有するポリブタジエン、水酸基を有するブタジエン-スチレン共重合体、アクリル酸エステル-ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル共重合体、水酸基を有するポリブタジエン・アルキレンオキサイド付加物、アルキルスチレン・ポリエーテルポリオール反応物、アクリロニトリル-ポリエーテルポリオール反応物、エポキシ樹脂-脂肪族又は脂環族アルコール反応物等があげられる。

次に上記(2)の化合物A、BおよびC)をウレタン化反応させることによりウレタン基をもつビ

19

[7]でウレタン化された化学式[8]で示される化合物(以下化合物[8]という。)の割合が大きくなる。



ここでXは $-\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{C}-\text{R} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2-\text{O} \end{array}$ で示さ

れる基を、Rは低級アルキル基を、Aはポリイソシアネート残基を、またfはポリイソシアネート化合物の価数に相当する整数を表わす。

化合物[8]は2個以上のビスクロオルソエステル基を有することになり、これは多官能重合性化合物であるから最終の生成組成物を硬化させるとき、橋かけ結合の生成度を増大させるのに役立つ。

該ウレタン化反応は、発熱による急激な温度上昇をさけるために必要に応じ、ポリイソシアネート化合物に、ポリヒドロキシ化合物を分割添加、または滴下することによつて温度を調節しながら反応を進める。

21

シクロオルソエステルを製造する方法の例を示す。

代表的な方法は二段反応による製法で、まず第1の工程で、ポリイソシアネート化合物とポリヒドロキシ化合物とのウレタン化反応により末端および/または側鎖にイソシアネート基を有する部分ウレタン化合物を製造する。このときのポリヒドロキシ化合物の使用量は、ポリヒドロキシ化合物に含まれる水酸基1当量に対して、ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基約1.1当量以上の割合である。この当量比を変化させることにより最終の生成組成物の分子量を調節することができる。水酸基1当量に対して、イソシアネート基が約1.1当量より低い割合で使用されたとき、最終生成組成物の分子量が著しく大きくなり粘度が増大したり、硬化性が充分でない場合がある。

また水酸基に対するイソシアネート基の当量比が大きくなると最終生成組成物はポリイソシアネート化合物のイソシアネート基が化合物

20

次に第2の工程では第1の工程でえられた部分ウレタン化合物の末端および/または側鎖のイソシアネート基に化合物[1]を反応させ結合させる。なお、この種の部分ウレタン化合物のある物は市販されており、本発明においてはかかる市販品を利用することもできる。

この部分ウレタン化合物に化合物[7]を添加する割合は、部分ウレタン化合物中の残存イソシアネート基の当量数と化合物[7]の水酸基の当量数とが等しくなるようにするのが一般的である。目的により化合物[7]の割合を当量数以上にすることもできる。

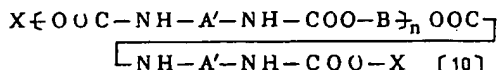
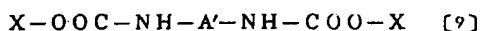
該ウレタン化反応は発熱による急激な温度上昇をさけるために部分ウレタン化合物に化合物[7]を、分割添加または滴下することによつて、温度を調節しながら反応を進める。

上記製造方法により製造される生成物は、種々の化合物の混合物である。

例えば、単純化のためポリイソシアネート化合物としてジイソシアネート化合物を、またポ

22

リヒドロキシ化合物としてジヒドロキシル化合物を使用し、反応系の水酸基とイソシアネート基の当量数が等しくなるように反応させた場合を例示すると、生成物は以下のような化合物の混合物となると推定される。



ここでXは前記化学式[8]で説明したと同じ基を、A'はジイソシアネート化合物の残基を、Bはジヒドロキシ化合物の残基を、またnは1以上の整数を示す。

上記のように第1の部分ウレタン化合物を製造する工程で水酸基に対してイソシアネート基のモル当量数を大きくすると化学式[9]で示される化合物の割合が増える。一方モル当量数を小さくすると化学式[10]で示される化合物の割合が増え、また分子量が大きくなる傾向を示す。またこの製法においては、上記化学式で表わされる化合物以外にも、イソシアネート基と水が

23

物等も使用できる。

つぎに有機多塩基酸および有機多塩基酸無水物としては、例えばコハク酸、メチルコハク酸、ドデセニルコハク酸、ジクロルコハク酸、アゼライン酸、セバシン酸、イタコン酸、マレイン酸、シトラコン酸、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロフタル酸、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロフタル酸、トリカルバリル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、シクロペンタン-1,2,3,4-テトラカルボン酸、ベンゾフェノン-3,3',4,4'-テトラカルボン酸、及びこれらの酸無水物。また、これらの二種以上を混合したもの、あるいはこれらと一塩基酸無水物との混合物、あるいは無水マレイン酸のリノレイン酸付加物などのように上記多塩基酸又はその酸無水物から得られる分子の末端又は側鎖にカルボン酸もしくはその酸無水物構造を有するこれらの誘導体なども使用できる。

25

反応した尿素結合を含んだ化合物等も少量含まれるであろう。

本発明組成物の他の構成々分である硬化剤としてのフェノール系樹脂、有機多塩基酸、有機多塩基酸無水物及びカルボン酸型ポリエステルとしては、エポキシ化合物の硬化剤として使用されているものを利用できる。

まずフェノール系樹脂はフェノール性水酸基を有する樹脂で、例えばポリビニルフェノール、ハロゲン化ポリビニルフェノールが使用できる他、通常のフェノール樹脂即ち例えばフェノール、オルト(またはパラ)・クレゾール、パラ・エチルフェノール、パラ-tert-ブチルフェノール、パラ-sec-ブチルフェノール、パラ-n-ブチルフェノール、オルト(またはパラ)・フェニルフェノール、パラ・シクロヘキシルフェノール、パラ・オクチルフェノール、パラ・ベンジルフェノール、ビスフェノールA等を原料として製造されるノボラック形樹脂、レゾール形樹脂及びその変性物例えばブチル化

24

またつぎに、カルボン酸型ポリエステルとしては、例えば3価以上の多塩基性酸無水物又はこれと2塩基性酸無水物からなる酸無水物と3価以上のポリオール又はこれとジオールからなるポリオールとを反応させて得られるポリエステルがあり、さらに具体的には例えば3価以上のポリオール又はこれとジオールからなるポリオールと3価以上の多塩基性酸無水物又はこれと2塩基性酸無水物からなる酸無水物を、ポリオール中の水酸基1当量当り酸無水物0.7~1.3モルの割合で反応させて得たカルボン酸型ポリエステル等がある。

ここで3価以上の多塩基性酸無水物としては、例えば無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水ヘミメリット酸、無水メロファン酸等があり、又3価以上のポリオールとしては例えばトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセリン、ジグリセリン、ソルビトール、マンニット、1,2,6-ヘキサントリオール、トリス-(p-ヒドロキシエチル)イソシアヌ

26



レート等がある。これらの3価以上の多塩基性酸無水物又はポリオールと所望により併用される2塩基性酸無水物の代表例は無水フタル酸等であり、又ジオールの代表例はジエチレングリコールであり、カルボン酸型ポリエステルに関する技術分野で使用されている各種の酸無水物及びポリオールを用いることができる。

本発明の組成物中に配合される硬化剤の最適割合は、用いる硬化剤の化学的性質並びに調合された硬化用組成物及びそれが与える硬化生成物に要求される諸性質に応じて適宜設定すれば良い。組成物中のビスクロオルソエステル基1当量当り、カルボキシル基または酸無水物基が好ましくは0.1～1.5当量さらに好ましくは0.2～1.3当量となる量の有機多塩基酸無水物、あるいはフェノール性水酸基またはカルボキシル基が好ましくは0.2～1.0当量さらに好ましくは0.3～5当量となる量のフェノール系樹脂またはカルボン酸型ポリエステルを配合することが望ましい。組成物に難溶性ないし不溶性の

27

ニウム粉末、大きな比表面積を有するコロイド状シリカ、粉末ポリ塩化ビニル、及びポリエチレンやポリプロピレンのような粉末ポリオレフィン等があげられる。

本発明組成物に充填剤例えばシリカ、タルク、炭酸カリウム、アルミナ等を添加することにより体積収縮率をさらに低下できる。

又、本発明による硬化用組成物は必要に応じて、非反応性希釈剤、難燃剤、可撓性付与剤、その他の変性剤を含有していてもよい。

上記難燃剤の例としては、ハロゲン系難燃剤(例・ヘキサブromベンゼン)、無機系難燃剤(例・水和アルミナ、リン酸塩)等があげられる。

又、上記非反応性希釈剤の例としてはジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、リン酸トリクレジル、タール等があげられる。

又、可撓性付与剤としては、ポリサルファイド、ポリアミド、ポリアルキレンポリオール、エラストマー等があげられる。

29

硬化剤は、微粉末状として配合するのが適当である。

所要ならば、適当な硬化促進剤を使用して、本発明組成物の硬化時間をさらに短縮できる。適当な硬化促進剤としては、第三級アミン、第四級アンモニウム塩、酸素、硫黄、窒素等の原子を有する化合物とルイス酸との配位化合物例えば三フッ化ホウ素・ビペリジン錯体、イミダゾール化合物、ビリジン、P-トルエンスルホン酸モルホリン塩、キレート化合物、メタロセン類等をあげることができる。

硬化促進剤の量は一般にビスクロオルソエステル及び硬化剤の合計100重量部当り0.1ないし3重量部である。硬化温度に関する制限は特にないが、通常室温～250℃で行なわれる。

本発明の組成物には必要に応じて各種の添加物を添加してもよい。

このような添加物の例としては、例えばガラス繊維、炭素繊維、雲母、石英粉、炭酸カルシウム、セルローズ、カオリン、タルク、アルミ

28

本発明の組成物はビスクロオルソエステルを含有しており、その有するビスクロオルソエステル基の開環反応を利用して硬化させたときの体積収縮率が非常に小さいという特長を有するものである。

例えば2,4-トリレンジイソシアネート、1-エチル-4-ヒドロキシメチル-2,6,7-トリオキサビスクロ[2,2,2]オクタン及びポリネオペンテルアジペートより製造したウレタンビスクロオルソエステル(後記のビスクロオルソエステル〔B〕)に、ノボラック型フェノール樹脂を硬化剤として配合し硬化させた時の体積収縮率を求めると僅か0.5%であり、また同じくビスクロオルソエステル〔B〕に硬化剤としてドデセニル無水コハク酸を配合し硬化させた時の体積収縮率は0.8%にすぎない。

ここで体積収縮率率は $\left[1 - \left(\frac{\text{硬化前の組成物の比重}}{\text{硬化物の比重}}\right)\right] \times 100$ で表わされる。

上記のように、本発明組成物の硬化における

30

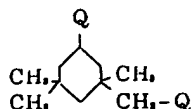
体積収縮は、一般の熱硬化性樹脂に比較して非常に小さい。その結果本発明の組成物は、成形材料として使用した場合寸法精度がよく、注型材料として用いる時はうめこみ物の収縮によるひずみが小さく又型との接着が良好で、隙間を生じないという特長がある。本発明組成物は硬化時の収縮が小さいことに伴ない内部ひずみが非常に小さい硬化物を形成し得るので、塗料として使用すると塗板との密着性に優れそりが小さい塗装が可能であり、接着剤として利用すれば大きな接着力をもたらす。

かくして本発明の組成物は、注型材料、成形材料、複合材料、接着剤、塗料及びその他の各種分野で使用される硬化性材料として、極めて優れた適性を有する組成物である。

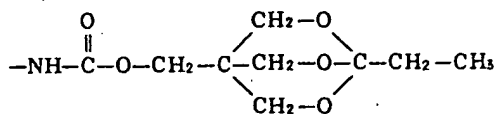
以下実施例によつて、本発明を詳細に説明するが、各実施例における硬化剤としてのフェノール系樹脂及びカルボン酸型ポリエステルは微粉末として組成物に添加混合した。又各実施例中に使用したビスクロオルソエステル[A]、[B]

31

型直読式比重測定装置(柴山科学器械製作所)に投入して測定(測定法B)した。



ただしQはつぎの基を表わす。



上記化合物の物性値は以下のようである。

- ・軟化点；88～91℃
- ・比重(25℃)；1.200(測定法B)
- ・赤外吸収スペクトル(KBr錠剤)
  - 3330, 1720, 1530,
  - 1225 cm<sup>-1</sup> (ウレタン)
- ・核磁気共鳴スペクトル(CDCl<sub>3</sub>中)
  - δ(ppm)；0.6～1.5(19H, -CH<sub>3</sub>, シクロヘキサン環の-CH<sub>2</sub>)
  - 1.5～1.9(6H, C-CH<sub>2</sub>-C, シクロヘキサン環の-CH<sub>2</sub>)、
  - 2.8～3.0(2H, N-CH<sub>2</sub>)、

33

及び[C]並びに硬化剤であるカルボン酸型ポリエステルは以下の参考例のように製造したものである。

## 参考例1

ビスクロオルソエステル[A]の製造；

攪拌機、コンデンサー、窒素吹込み口及び滴下ロートを備えた4つ口200mlフラスコに、イソホロンジイソシアネート2.22g(0.1モル)、脱水したトルエンおよび触媒としてジブチル錫ジラウレート0.01gを加えた。

この混合物を油浴で70℃に加熱し窒素気流中で、1-エチル-4-ヒドロキシメチル-2,6,7-トリオキサビシクロ[2.2.2]オクタン3.48g(0.2モル)をトルエン50mlに混合した溶液を約30分かけて滴下した。この温度でさらに3時間反応させた。この反応液の脱溶剤を行ない下式で示される化合物を主成分とする白色固体状のウレタンビスクロオルソエステルを得た。なお生成物の比重は、試料を融点以上に加熱し溶融脱気後、密度勾配管法B

32

3.5～4.1(17H, N-CH<sub>2</sub>,  
COO-CH<sub>2</sub>, O-CH<sub>2</sub>),  
4.6～5.1(2H, N-H)

## 参考例2

ビスクロオルソエステル[B]の製造；

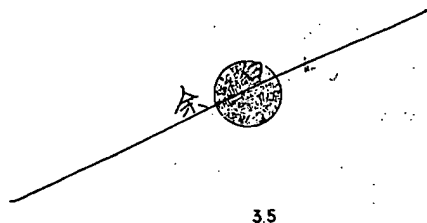
参考例1と同様なフラスコに2,4-トリレンジイソシアネート1.74g(0.1モル)及びジブチルスズジラウレート0.01gを加えた。このフラスコを油浴で70℃に加熱し、窒素気流中で末端にヒドロキシル基を持つポリネオペンチルアジペート(平均分子量800)4.0g(0.05モル)を約30分かけて滴下した。さらにこの温度で2時間半攪拌し、ついで1-エチル-4-ヒドロキシメチル-2,6,7-トリオキサビシクロ[2.2.2]オクタン1.74g(0.1モル)を約30分かけて滴下し、さらに3時間反応させ常温で半固体状の生成物を得た。生成物の70℃における粘度は48万センチポイズであつた。

34

## 参考例3

ビスクロオルソエステル〔C〕の製造；

参考例1と同様な装置に、ヘキサメチレンジイソシアネート12.7g(0.08モル)及びジブチル錫ジラウレート0.01gを加えた。この混合物を油浴で70℃に加熱し、窒素気流中で、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物(平均分子量900)36.0g(0.04モル)を30分かけて添加した。さらに2時間攪拌した後、1-エチル-4-ヒドロキシメチル-2,6,7-トリオキサビシクロ〔2,2,2〕オクタン13.9g(0.08モル)を約30分かけて滴下し、さらに3時間反応させて、粘稠な生成物を得た。この反応生成物の粘度は50℃において7.3万センチポイズであり、また比重(25℃)は1.107であつた。



## 参考例5

カルボン酸型ポリエステル〔A〕の製造；

攪拌機及び還流冷却器を付けた反応器に無水トリメリット酸51.8g(2.7モル)、無水フタル酸4.4g(0.3モル)及びトリメチロールプロパン13.4g(1.0モル)を仕込み、180℃にて20分反応させ、常温固体のポリエステルを得た。このポリエステルの酸価は約7.5[meq/g]であつた。

## 実施例1

1-エチル-4-ヒドロキシメチル-2,6,7-トリオキサビシクロ〔2,2,2〕オクタン100部(重量部。以下同じ)に、硬化剤としてドデセニル無水コハク酸153部及び硬化促進剤として2,4,6-トリス(ジメチルアミノ)メチル)フェノール2部を加え、120℃において2時間、ついで150℃において2時間加熱し重合させてやわらかい重合物を得た。

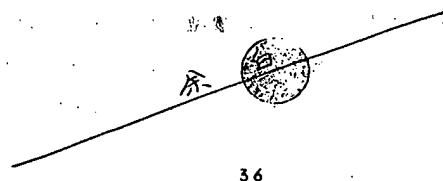
25℃における重合前の組成物の比重及び重

## 参考例4

ビスクロオルソエステル〔D〕

参考例1と同様な装置にエビコート828〔シエル化学製商品名〕19.0g(エポキシ基0.10当量)、4-ヒドロキシメチル-2,6,7-トリオキサビシクロ〔2,2,2〕オクタン17.4g(0.10モル)、ジメチルアニリン0.18g及びテトラ-*n*-ブチルアンモニウムブロマイド0.18gを加えた。この混合物を油浴で100℃に加熱し7時間攪拌し、さらに110℃で7時間攪拌して反応させた。

この反応物は常温で淡黄色の透明固体であり、25℃における比重は1.22であり、屈折率は1.55であつた。また赤外吸収スペクトル(IR)分析より1730cm<sup>-1</sup>のエステルピークは認められず、ビスクロオルソエステル基は開環がおこっていないことが確認された。



合物の比重から求めた重合による体積収縮率はわずか0.6%であつた。

## 実施例2

1,4-ジエチル-2,6,7-トリオキサビシクロ〔2,2,2〕オクタン100部に、硬化剤としてメチルシクロペンタジエンの無水マレイン酸付加物86部及び硬化促進剤としてN-シアノエチル-2-メチルイミダゾール2部を加え、実施例1と同様に重合させて軟かい重合物を得た。

この重合による体積収縮率はわずか1.1%であつた。

## 実施例3

1,4-ジメチル-2,6,7-トリオキサビシクロ〔2,2,2〕オクタン100部に、硬化剤としてポリ-*p*-ビニルフェノール「レジン-M」〔丸善石油製商品名〕70部及び硬化促進剤として三フッ化ホウ素・ピペリジン錯体0.9部を加え、実施例1と同様に加熱し重合させてや

わらかい重合物を得た。

この重合による体積収縮率はほぼ0であつた。

#### 実施例4.

1-エチル-4-ヒドロキシメチル-2,6,7-トリオキサビシクロ[2,2,2]オクタン100部に、硬化剤としてブロム化ポリ- $\rho$ -ビニルフェノール「レジナーMB」〔丸善石油精製商品名〕135部及び硬化促進剤として、三フツ化ホウ素・ビペリジン錯体1.2部を加え、実施例1と同様に加熱し重合させてやわらかい重合物を得た。

この重合による体積収縮率は0.3%であつた。

#### 実施例5.

ビシクロオルソエステル〔A〕100部に硬化剤としてポリ- $\rho$ -ビニルフェノール「レジナーM」〔丸善石油精製商品名〕42部及び硬化促進剤として三フツ化ホウ素・ビペリジン錯体0.7部を加え、150℃において1時間ついで

39

重合

この硬化物のショア硬度はD-65であつた。

また硬化による体積収縮率は0.5%であつた。

#### 実施例8.

後記に表示される組成の組成物を接着剤として用い、鉄の接着を行ない、引張り剪断接着強度を測定した。接着は組成物を適用後120℃で2時間ついで150℃で2時間硬化させることにより行ない、JIS K 6850-1977の方法に準じて引張り剪断強度を測定した。なお試験片の鉄はアルミナ#100を用いたサンドブラストで表面処理したものを用いた。

項 目	成分配合量	
	組成物Ⅰ	組成物Ⅱ
組成物成分	ビシクロオルソエステル〔B〕	100部
	ビシクロオルソエステル〔C〕	—
	カルボン酸型ポリエステル〔A〕	15部
	ヘキサヒドロ無水フタル酸	—
	2-メチルイミダゾール	0.6部
接着試験	引張り剪断強度〔kg/cm〕	150

41

で180℃において1時間加熱し硬化させて硬化物を得た。

この硬化物のショア硬度はD-70であつた。

また硬化による体積収縮率は0であつた。

#### 実施例6.

ビシクロオルソエステル〔B〕100部に硬化剤としてドデセニル無水コハク酸25部及び硬化促進剤としてN-シアノエチル-2-メチルイミダゾール0.6部を加え、実施例5と同様に加熱して硬化物を得た。

この硬化物のショア硬度はD-57であつた。

また硬化による体積収縮率は0.8%であつた。

#### 実施例7.

ビシクロオルソエステル〔B〕100部に硬化剤としてフェノール樹脂「CKM-2103」〔昭和ユニオン合成精製商品名〕10部及び硬化促進剤としてジメチルベンジルアミン1部を加え、実施例5と同様に加熱して硬化物を得た。

40

#### 実施例9.

ビシクロオルソエステル〔B〕に硬化剤として前記「レジナーM」及び硬化促進剤として三フツ化ホウ素・ビペリジン錯体を配合して下表記載の組成物を調製し、実施例5と同様に加熱して硬化させ、得られた硬化物のショア硬度及び硬化による体積収縮率を測定した。結果は下表のとおりであつた。

項 目	組 成 物				硬化による体積収縮率 (%)
	ビシクロオルソエステル〔B〕	「レジナーM」	硬化促進剤	配合当量比	
No1	100部	6部	0.5部	0.5	D-65
No2	100部	12部	0.5部	1	D-62
No3	100部	23部	0.6部	2	D-58

\* 配合当量比は、組成物中のビシクロオルソエステル基当量数に対する組成物中のフェノール樹脂の水酸基当量数で示される。



ビスクロオルソエステル〔D〕100部に硬化剤として無水ヘキサヒドロフタル酸42部、及び硬化促進剤としてN-シアノエチル-2-メチルイミダゾール1部を加え、150℃において3時間加熱し<sup>重合</sup>硬化物を得た。

この<sup>重合</sup>硬化物は硬い淡黄色透明固体であり、ショア硬度はD-79であつた。

この重合による体積収縮率は約10%であつた。

特許出願人の名称

東亜合成化学工業株式会社